

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C07C 221/00, 213/02, 225/22, 225/34,</b> <b>C07D 213/74</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/01418</b> <b>(43) Internationales</b> <b>Veröffentlichungsdatum: 14. Januar 1999 (14.01.99)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP98/03943 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 27. Juni 1998 (27.06.98)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 197 28 760.3      4. Juli 1997 (04.07.97)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CELANESE GMBH [DE/DE]; Lurgiallee 14, D-60439 Frankfurt (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> BOCHE, Gernot [DE/DE]; Auf'm Gebrande 26, D-35041 Marburg (DE). JÄNSCH, Helge [DE/DE]; Pamirweg 6, D-26548 Nordemey (DE). KANNENBERG, Sven [DE/DE]; Rentmeisterstrasse 2, D-35043 Marburg (DE). WÜLLNER, Guido [DE/DE]; Universitätsstrasse 49, D-35037 Marburg (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, PL, RO, US, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
<b>(54) Title:</b> METHOD FOR AMINATING MONONUCLEAR AROMATIC COMPOUNDS AND POLYNUCLEAR COMPOUNDS CONTAINING AT LEAST ONE AROMATIC RING IN THE PRESENCE OF AN PALLADIUM COMPLEX CATALYST  <b>(54) Bezeichnung:</b> VERFAHREN ZUR AMINIERUNG VON EINKERNIGEN, AROMATISCHEN VERBINDUNGEN UND MEHRK- ERNIGEN, MINDESTENS EINEN AROMATISCHEN RING ENTHALTENDEN VERBINDUNGEN IN GEGEN- WART EINES PALLADIUM-KOMPLEXKATALYSATORS  <b>(57) Abstract</b>  The invention relates to a novel method for aminating mononuclear aromatic compounds and polynuclear compounds containing at least one aromatic ring. The inventive method enables simple separation of the aminated mononuclear aromatic compound or the aminated polynuclear compound containing at least one aromatic ring from the reaction mixture and re-utilization of the catalyst system used. According to said method, the mononuclear aromatic compound or the polynuclear compound containing at least one aromatic ring is reacted with primary or secondary amines in the presence of water, a base and a palladium complex catalyst which contains organic water-soluble phosphine ligands.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Mit der vorliegenden Erfindung wird ein neues Verfahren zur Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen zur Verfügung gestellt, das eine einfache Abtrennung der aminierten einkernigen, aromatischen Verbindung oder der aminierten, mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindung aus dem Reaktionsgemisch und eine Wiedergewinnung des eingesetzten Katalysatorsystems ermöglicht. Dieses Verfahren umfaßt die Umsetzung der einkernigen, aromatischen Verbindung oder der mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindung mit primären oder sekundären Aminen in Gegenwart von Wasser, einer Base und eines Palladium-Komplexxkatalysators, der organische, wasserlösliche Phosphin-Liganden enthält.		

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen in Gegenwart eines Palladium-Komplekkatalysators

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen in Gegenwart Palladium-haltiger Komplekkatalysatoren.

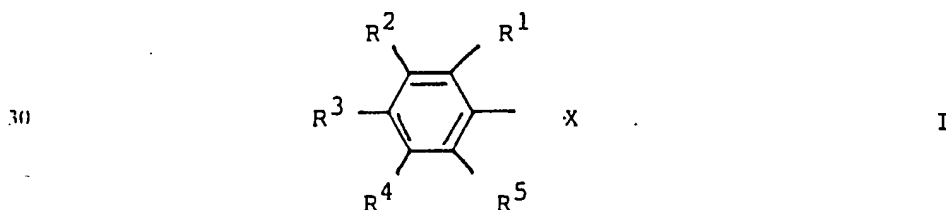
Übergangsmetall-katalysierten nukleophilen Substitutionen an Aromaten kommt in der synthetischen organischen Chemie eine gewisse Bedeutung zu. Bekannt sind Nickel- und Palladium-katalysierte C-C-Kupplungsreaktionen an Aromaten in homogener organischer Phase.

Aus Synlett 1997, 329-340 ist ferner bekannt, daß eine Aminierung von Arylhalogeniden mit Zinnamiden oder Aminen in organischer Phase in Gegenwart von Palladium-Komplekkatalysatoren durchgeführt werden kann. Bei dieser C-N-Kupplung werden als Liganden der Palladium-Komplekkatalysatoren Tris(o-tolyl)phosphin oder Bis(diphenylphosphino)ferrocen eingesetzt. Aus J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7215-7216 geht hervor, daß für die Aminierung von Arylverbindungen auch 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) als Ligand für die Palladium-Komplekkatalysatoren eingesetzt werden kann. Als Base wird bei diesen Reaktionen Natrium-t.butylat verwendet. Die Abtrennung des Reaktionsproduktes aus dem Reaktionsgemisch und die Wiedergewinnung der im organischen Reaktionsgemisch enthaltenen Komplekkatalysatoren ist in diesen Fällen immer mit erheblichem Aufwand, z.B. destillativer Natur, verbunden.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein neues Verfahren für die Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen zur Verfügung zu stellen, bei dem anschließend sowohl die Abtrennung des Reaktionsproduktes als auch die Wiedergewinnung des Komplexkatalysators aus dem Reaktionsgemisch in einfacher Weise erfolgen kann.

- 10 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren zur Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen durch Umsetzung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen  
15 aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen mit primären oder sekundären Aminverbindungen in Gegenwart einer Base und eines Palladium-Komplexkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart von Wasser gearbeitet wird und der Palladium-Komplexkatalysator organische, wasserlösliche Phosphin-Liganden im molaren überschuß, bezogen auf  
20 Palladium, enthält.

Zu den einkernigen, aromatischen Verbindungen, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, zählen Arylverbindungen der Formel I  
25



35

wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3)$  bedeutet,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, einen gegebenenfalls substituier-

ten Phenylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl mit nicht terminaler C=C Doppelbindung, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl mit nicht terminaler C≡C Dreifachbindung, einen -OR<sup>6</sup> Rest, worin R<sup>6</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,  
 5 einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder C<sub>6</sub>-Arylrest darstellt,

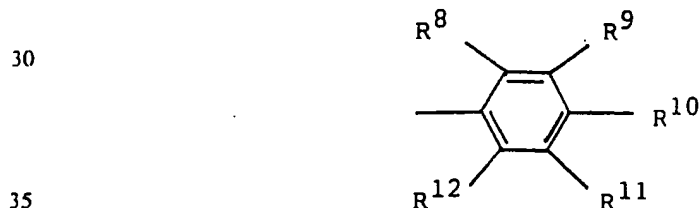
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH} \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCR}^7 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COR}^7 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^7 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN}(\text{R}^7)_2 \end{array}$  oder -CN bedeutet,  
 wobei R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl,  
 10 C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>-Alkenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

Bevorzugt steht X für Chlor, Brom oder Jod.

15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> sind gleich oder verschieden, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylrest mit nicht terminaler C=C Doppelbindung sowie der C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylrest mit nicht terminaler C≡C Dreifachbindung jeweils geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch sein kann.  
 20 Bevorzugt stehen R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> für

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^7 \end{array}$ ,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C-OR}^7 \end{array}$  oder C ≡ N.

25 Gegebenenfalls ist der Phenylring in den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> substituiert und kann durch die Formel II beschrieben werden,

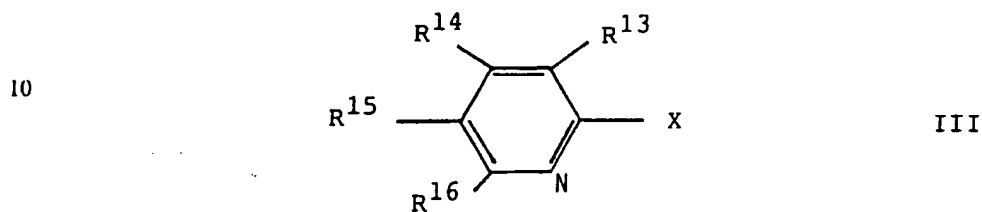


II

wobei R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>-Alkenyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

Weitere einkernige aromatische Verbindungen, die mit Erfolg im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind Pyridinverbindungen der allgemeinen Formel

5 III



wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3)$  bedeutet,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $\text{C}\equiv\text{C}$  Dreifachbindung, einen  $-\text{OR}^{17}$  Rest, worin  $\text{R}^{17}$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl-,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl- oder  $\text{C}_6$ -Arylrest darstellt,

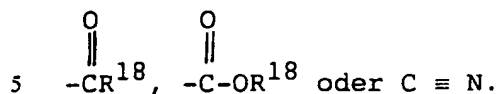
30  $-\text{COH}$ ,  $-\text{OCR}^{18}$ ,  $-\text{COR}^{18}$ ,  $-\text{CR}^{18}$ ,  $-\text{CN}(\text{R}^{18})_2$  oder  $-\text{CN}$  bedeutet, wobei  $\text{R}^{18}$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$  -  $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_2$  -  $\text{C}_6$ -Alkenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

Bevorzugt steht X für Chlor, Brom oder Jod.

35  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  sind gleich oder verschieden, wobei der  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkylrest, der  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkenylrest mit nicht terminaler  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung sowie der  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkynylrest mit nicht terminaler  $\text{C}\equiv\text{C}$  Dreifachbindung jeweils geradkettig

oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch sein kann.

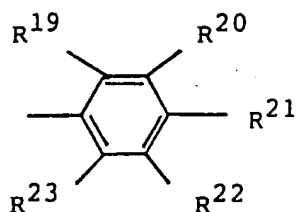
Bevorzugt stehen  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$  und  $R^{16}$  für Wasserstoff,



Gegebenenfalls ist der Phenylring in den Resten  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$  und  $R^{18}$  substituiert und kann durch die Formel IV beschrieben werden,

10

15



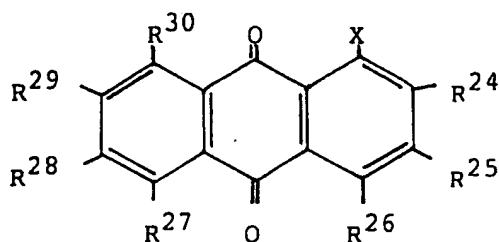
IV

20 wobei  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{22}$  und  $R^{23}$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkyl,  $\text{C}_2 - \text{C}_4$ -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

25 Das neue Verfahren läßt sich auch bei der Aminierung von mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen anwenden. Mit besonderem Erfolg können Anthrachinonverbindungen der allgemeinen Formel V

30

35



V

40 animiert werden, wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3)$  bedeutet,  $R^{24}$ ,  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$ ,  $R^{28}$ ,  $R^{29}$  und  $R^{30}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor,



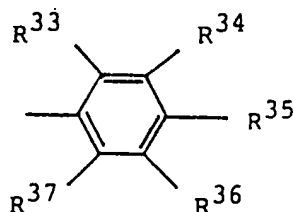
- Chlor, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl mit nicht terminaler C=C Doppelbindung, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl mit nicht terminaler C≡C Dreifachbindung, einen -OR<sup>31</sup> Rest, worin R<sup>31</sup> Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder C<sub>6</sub>-Arylrest darstellt,
- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COH}, \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{OCR}^{32}, \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COR}^{32}, \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^{32}, \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CN}(\text{R}^{32})_2 \end{array}$  oder -CN bedeutet, wobei R<sup>32</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>-Alkenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

Bevorzugt steht X für Chlor, Brom oder Jod.

- R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> und R<sup>30</sup> sind gleich oder verschieden, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest, der C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenylrest mit nicht terminaler C=C Doppelbindung sowie der C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynylrest mit nicht terminaler C≡C Dreifachbindung jeweils geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acyclisch sein kann. Bevorzugt stehen R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup> und R<sup>30</sup> für Wasserstoff,

- $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CR}^{32}, \end{array}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C-OR}^{32}, \end{array}$  Chlor oder C ≡ N.

Gegebenenfalls ist der Phenylring in den Resten R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup>, R<sup>28</sup>, R<sup>29</sup>, R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> und R<sup>32</sup> substituiert und kann durch die Formel VI beschrieben werden,



VI

wobei  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  und  $R^{37}$  gleich oder verschieden sind und  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_2 - C_4$ -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

- 5 Im erfindungsgemäßen Verfahren können Amin-Verbindungen der Formel VII eingesetzt werden,



10

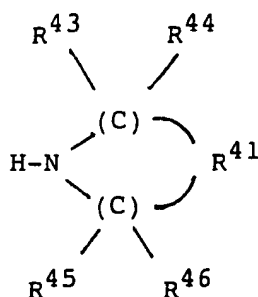
wobei  $R^{38}$  und  $R^{39}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylring,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $C=C$

- 15 Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $C \equiv C$  Dreifachbindung,  $B(OR^{40})_2$ ,  $Sn(R^{40})_3$  oder  $Si(R^{40})_3$  darstellen, wobei  $R^{40}$  gleich oder verschieden ist und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

- 20 Der  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenylrest mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung sowie der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynylrest mit nicht terminaler  $C \equiv C$  Dreifachbindung in den Resten  $R^{38}$  und/oder  $R^{39}$  kann geradkettig oder verzweigt, cyclisch oder acylisch sein. Bevorzugt sind  $C_1 - C_6$ -Alkylreste. Der Phenylring in  $R^{38}$  und/oder  $R^{39}$  kann substituiert sein. In diesem Fall wird er durch die oben
- 25 aufgeführte Formel II beschrieben, wobei die Reste  $R^8 - R^{12}$  im Phenylring der Formel II hier bevorzugt für Methyl, Phenyl oder Benzyl stehen.

30

Als Amine können ferner auch Verbindungen der Formel VIII eingesetzt werden,



VIII

eingesetzt werden, wobei  $R^{41}$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl  
 10 mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl  
 mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung, Sauerstoff oder  
 $NR^{42}$  bedeutet, wobei  $R^{42}$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl  
 mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Al-  
 kynyl mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung steht,  
 15 wobei  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  und  $R^{46}$  gleich oder verschieden sind  
 und Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten  
 Phenylring,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht  
 terminaler  $C=C$  Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl mit nicht  
 terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung,  $B(OR^{47})_2$ ,  $Sn(R^{47})_3$  oder  
 20  $Si(R^{47})_3$  darstellen, wobei  $R^{47}$  gleich oder verschieden  
 ist und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

Der  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenylrest mit nicht  
 terminaler  $C=C$  Doppelbindung sowie der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynylrest  
 25 mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung in den Resten  
 $R^{41}$  und/oder  $R^{42}$  kann geradkettig oder verzweigt sein,  
 cyclisch oder acyclisch.

Der  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylrest, der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenylrest mit nicht  
 30 terminaler  $C=C$  Doppelbindung sowie der  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynylrest  
 mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung in den Resten  
 $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  und/oder  $R^{46}$  kann geradkettig oder  
 verzweigt, cyclisch oder acyclisch sein. Bevorzugt sind  
 $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste. Der Phenylring in  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$

und/oder  $R^{46}$  kann substituiert sein. In diesem Fall wird er durch die oben aufgeführte Formel II beschrieben, wobei die Reste  $R^8$ - $R^{12}$  im Phenylring der Formel II hier bevorzugt für Methyl, Phenyl oder Benzyl stehen.

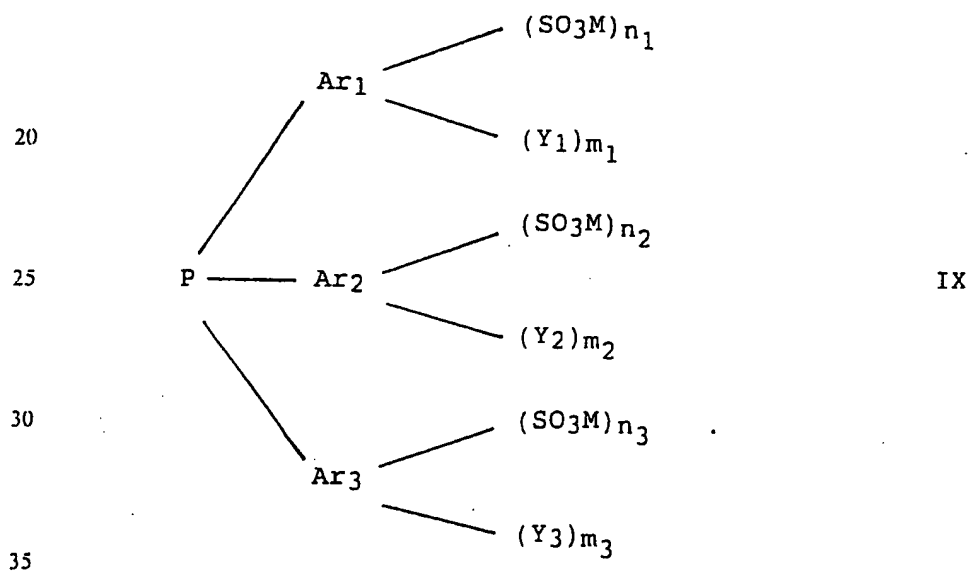
5

Als Palladium-Verbindungen können Pd-acetat,  $Pd(dba)_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $PdBr_2$ ,  $PdI_2$  oder  $Pd(acac)_2$  eingesetzt werden, wobei (dba) für Bis(dibenzyliden)aceton und (acac) für Acetylacetonat steht.

10

Als organische wasserlösliche Phosphin-Liganden der Palladium-Komplexverbindungen werden beispielsweise sulfonierte Triarylphosphine der Formel IX eingesetzt,

15



35

in der  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  und  $Ar_3$  gleich oder verschieden sind und für eine Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen,  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  $Y_3$  gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten  $C_1$  -  $C_4$ -Alkylrest, einen  $C_1$  -  $C_4$ -Alkoxyrest, Halogen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OH, -Ozucker, wobei der

40

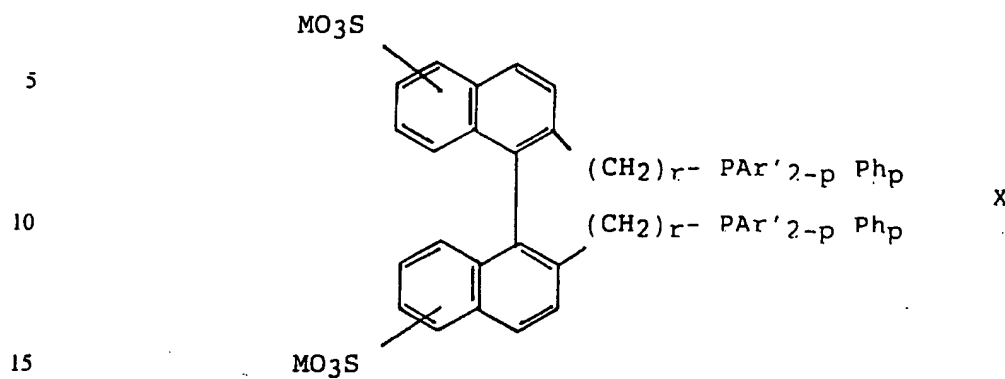
Zucker ein Mono- oder Disaccharid ist, oder  $-NR^{48}R^{49}$   
Rest, in dem  $R^{48}$  und  $R^{49}$  gleich oder verschieden sind und  
einen geradkettigen oder verzweigten  $C_1 - C_4$ -Alkylrest  
bedeuten, stehen, M für Wasserstoff, Ammonium-, ein  
5 quaternäres Ammoniumion, ein einwertiges Metall oder das  
Äquivalent eines mehrwertigen Metalls steht,  $m_1$ ,  $m_2$  und  
 $m_3$  gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 und  
 $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von  
0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl  $n_1$ ,  $n_2$  oder  $n_3$   
10 gleich oder größer 1 ist.

Bevorzugt wird ein Phosphin der Formel IX eingesetzt, bei  
dem  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  und  $Ar_3$  Phenylgruppen bedeuten,  $Y_1$ ,  $Y_2$  und  
 $Y_3$  für Wasserstoff, einen Methyl-, Ethyl-, Methoxy- oder  
15 Ethoxyrest oder für ein Chloratom stehen, M ein Kation  
aus der Gruppe der Kationen von Natrium, Kalium, Calcium,  
Barium oder Ammonium, ein Tetramethylammonium-,  
Tetraethylammonium-, Tetrapropylammonium- oder Tetrabu-  
tylammoniumion bedeutet und  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  gleiche oder  
20 verschiedene ganze Zahlen von 0 - 3 sind.

Besonders bevorzugt stehen  $Ar_1$ ,  $Ar_2$  und  $Ar_3$  für eine Phe-  
nylgruppe,  $m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  sind gleich 0 und  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$   
haben den Wert 0 oder 1, wobei die Summe aus  $n_1 + n_2 + n_3$   
25 einen Wert von 1 bis 3 annimmt und die  $SO_3M$ -Gruppen in m-  
Stellung stehen.

Die Natrium-, Kalium-, Calcium-, Barium-, Tetramethylam-  
monium- und Tetraethylammoniumsalze von (Sulfophenyl)-  
30 diphenylphosphin, Di(sulfophenyl)phenylphosphin und  
Tri(sulfophenyl)phosphin eignen sich besonders gut zur  
Durchführung des Verfahrens.

Auch sulfonierte Diphosphine der allgemeinen Formel X  
35 sind als Liganden geeignet,



worin Ar' für meta-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M, M für Wasserstoff, Ammonium,  
ein einwertiges Metall oder das Äquivalent eines mehrwer-  
20 tigen Metalls und Ph für einen Phenylrest steht, p gleich  
oder verschieden ist und 0, 1 oder 2 bedeuten und r  
gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist.

Bei den sulfonierten Diphosphinen der Formel X handelt es  
25 sich um sulfonierte 2,2'-Bis(diphenylphosphinomethyl)-  
1,1-binaphthaline ("BINAS") oder sulfonierte 2,2'-  
Bis(diphenylphosphino)-1,1-binaphthaline ("BINAP"). Be-  
vorzugt ist BINAS 6, bei dem M für Natrium steht sowie r  
= 1 und p = 0 ist.

30 In den Formeln IX und X steht M bevorzugt für ein  
Alkali-, Erdalkali-, Blei-, Zink-, Kupfer- oder quaternä-  
res Ammoniumion der Formel N(R<sup>50</sup>R<sup>51</sup>R<sup>52</sup>R<sup>53</sup>)<sup>+</sup>, in der R<sup>50</sup>,  
R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup> gleich oder verschieden sind und für einen  
35 geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> Alkylrest stehen.

Ferner kann auch sulfoniertes Diphenylphosphinoferrocen  
als Ligand eingesetzt werden.

40 Es ist nicht erforderlich, die Phosphin-Liganden der For-  
meln IX und X im Katalysatorsystem als einheitliche Ver-

bindungen zu verwenden. Es können beispielsweise unterschiedliche Sulfonierungsstufen der Phosphine und/oder Sulfonatgemische mit verschiedenen Kationen M eingesetzt werden.

5

Die Bildung des Phosphin-Liganden enthaltenden Palladium-Katalysatorsystems kann entweder in einem der Aminierung vorgeschalteten Schritt oder aber in-situ während der Aminierung erfolgen.

10

Die der Aminierung vorgeschaltete Katalysatorsystem-Bildung wird bevorzugt bereits in dem Reaktionsgefäß oder Reaktor durchgeführt, in dem nachfolgend auch die Aminierung stattfindet, sie kann jedoch auch in einem separaten Reaktionsbehälter erfolgen.

15

Bei dieser vorgeschalteten Herstellung des Palladium-Katalysatorsystems wird eine der zuvor genannten Palladium-Verbindungen mit einem oder mehreren der zuvor genannten Phosphine als Komplexliganden zusammengebracht. Hierbei wird die Phosphinkomponente üblicherweise in wässriger Lösung eingesetzt. Bevorzugt wird ferner ein organisches Lösungsmittel zugegeben, das anschließend auch als Lösungsmittel für die Aminierung verwendet werden kann. Hierbei hat sich insbesondere die Verwendung von Methanol bewährt. Es kommt zur Bildung der wasserlöslichen Palladium-Komplexverbindungen, die die organischen wasserlöslichen Phosphin-Liganden enthalten. Diese Palladium-Komplexverbindungen ergeben zusammen mit überschüssigem freien Phosphin das Katalysatorsystem. Die Lösung des Katalysatorsystems kann dann, sofern die Herstellung in einer separaten Vorrichtung erfolgt, in den Aminierungsreaktor überführt werden und mit den übrigen Edukten, d.h. der einkernigen, aromatischen Verbindung oder der mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring ent-

20

25

30

35

haltenden Verbindung und dem primären oder sekundären Amin versetzt werden.

5 Soll die Herstellung des Katalysatorsystems in-situ während der Aminierungsreaktion erfolgen, so werden die oben beschriebenen Komponenten, d.h. die Palladium-Verbindung und die organische, wasserlöslichen Phosphin-Liganden gleichzeitig mit den Edukten in den Aminierungsreaktor eingebracht.

10

Es hat sich bei der Bildung und Verwendung des Katalysatorsystems bewährt, Palladium und die organischen, wasserlöslichen Phosphine nicht in stöchiometrischem Verhältnis, also entsprechend der chemischen Zusammensetzung der sich bildenden Palladium-Komplexverbindungen zu verwenden, sondern die Phosphine im Überschuß einzusetzen. Hierbei beträgt das molare Verhältnis von Phosphin-Komplexligand zu Palladium (2-200):1, bevorzugt (3-200):1. Bezogen auf die einkernige, aromatische Verbindung oder 15 die mehrkernige, mindestens einen aromatischen Ring enthaltende Verbindung wird mit 0,001-25 mol-%, bevorzugt 0,01-20 mol-% und insbesondere 0.1-5 mol-%, Palladium gearbeitet.

25 Die Palladium-Komplexverbindungen können neben den organischen, wasserlöslichen Phosphin-Liganden auch noch weitere Liganden, wie z.B. Halogene, bevorzugt Chlor, Brom oder Jod, -OAc, Bis(dibenzyliden)aceton, Acetylacetonat, H, CO, NO, PF<sub>3</sub>, S,  $\pi$ -Aromaten oder  $\pi$ -Olefine enthalten.

30

Die Aminierung der einkernigen, aromatischen Verbindungen oder der mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen mit einer Aminverbindung erfolgt in Gegenwart einer Base, die entweder als 35 wässrige Lösung oder in festem Zustand dem Reaktions-



system zugesetzt werden kann, bei einer Reaktionstemperatur von 20-160°C, bevorzugt 50-120°C innerhalb einer Reaktionszeit von 10 min bis 170 h, bevorzugt 12-96h.

- 5 Als Basen für die Aminierung sind beispielsweise Alkali- und Erdalkalihydroxide, -methanolate, -ethanolate, -t.butylate, -acetate, -hydrogencarbonate und -carbonate geeignet. Bevorzugt sind dabei Lithium-, Natrium-, Ka-  
10 lium-, Magnesium-, Calcium- und Bariumhydroxid, Lithium-, Natrium- und Kaliummethanolat, -ethanolat, und -t.butylat, Natrium- und Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat und Natriumacetat. Sie werden in 3-15 %iger wäßriger Lösung eingesetzt.
- 15 Das Verfahren wird in Anwesenheit von Wasser durchgeführt. Zusätzlich kann ein organisches Lösungsmittel zugegen sein. Als organische Lösungsmittel sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t.-Butanol, Tetrahydrofuran, Di-n-butylether, 2-Butanol,  
20 2-Butanon, Dimethylformamid, Dioxan, Toluol, Xylol, Ethylenglykol, Diethylether, Essigsäureethylester, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel geeignet. Bevorzugt als Mischungen aus zwei organischen Lösungsmitteln sind  
25 solche aus a) Methanol oder Ethanol und b) Toluol, Xylol, Ethylenglykol, Di-n-butylether, Dioxan, Pentan, Hexan, Heptan oder Oktan.

Wird die Aminierung in Gegenwart von Wasser und Pentan,  
30 Hexan, Heptan, Oktan, Toluol, Diethylether, Essigsäureethylester, Di-n-butylether, n-Butanol, i-Butanol, 2-Butanol, 2-Butanon oder Dioxan durchgeführt, so liegt ein wässrig/organisches Zweiphasensystem vor (Fall A). Wird dagegen in Anwesenheit von Wasser und Methanol, Ethanol,  
35 n- oder i-Propanol, t.-Butanol, Ethylenglykol, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran gearbeitet, so

liegt ein homogenes Reaktionssystem vor (Fall B). Während des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Reaktionsgemisch Ultraschall ausgesetzt werden, um eine bessere Durchmischung der Lösungsmittel zu erzielen.

5

Am Ende der Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch im Fall A durch einfache Phasentrennung aufgetrennt. Im Fall B wird zunächst durch die Zugabe von Toluol, Diethylether, Essigsäureethylester, Di-n-butylether oder Dioxan ein Zweiphasensystem erzeugt. In beiden Fällen kann auf diese Weise eine leichte Abtrennung des Katalysatorsystems von den Reaktionsprodukten sowie nichtumgesetzten Ausgangsstoffen erfolgen. Der Palladiumhaltige Komplekkatalysator kann aus der wäßrigen Phase zurückgewonnen werden bzw. im Falle einer kontinuierlichen Reaktion in das Reaktionsgefäß rezirkuliert werden. Die aminierte einkernige, aromatische Verbindung oder die aminierte, mindestens einen aromatischen Ring enthaltende Verbindung wird aus der organischen Phase isoliert.

10  
15  
20

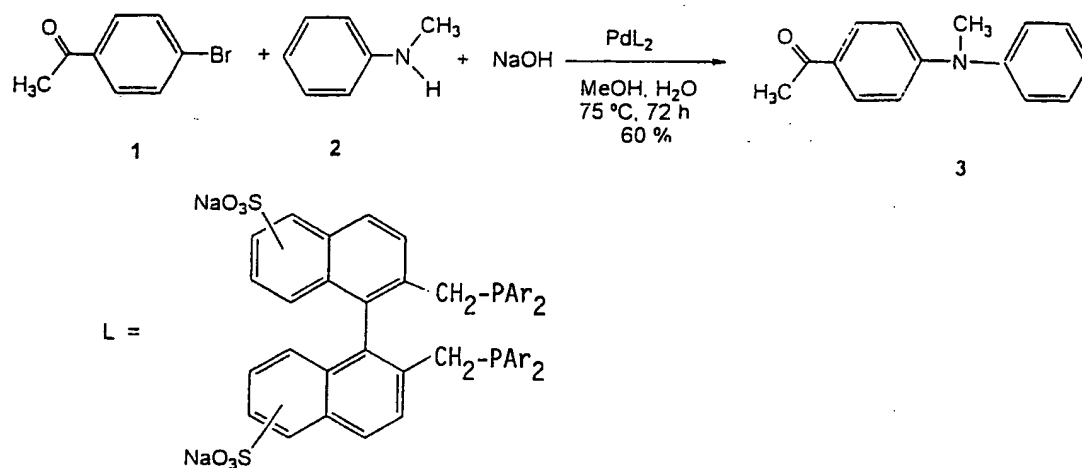
Das neue Verfahren eröffnet einen eleganten Syntheseweg zu Anthrachinonfarbstoffen, die sich durch starke Leuchtkraft und Lichtechtheit auszeichnen. Vorzugsweise arbeitet man nach Fall A in einem wäßrig/organischen Zweiphasensystem und insbesondere mit einem Wasser/2-Butanol-Gemisch. Nach dem neuen Verfahren lassen sich ebenfalls zweifach substituierte 1,5-Dianilinoanthrachinone gewinnen. Bekannt ist, daß  $\alpha$ -Chlor- oder  $\alpha$ -Bromanthrachinon mit Anilin in Gegenwart von Kupfer und Kupferacetat zu Anilinoanthrachinon reagieren (Justus Annalen der Chemie, 1911, Bd. 380, Seiten 317-335, J.Org.Chem. USSR/Engl. Transl., 1989, Seiten 1740-1744). Das neue Verfahren gestattet sowohl die Abtrennung des Reaktionsproduktes als auch die Wiedergewinnung des Komplekkatalysators aus dem

25  
30  
35

Reaktionsgemisch in einfacher Weise und vermeidet das Anfallen eines metallhaltigen Rückstandes.

**Beispiel 1:**

- 5 Herstellung von 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon (3)



Ar = m-SO<sub>3</sub>Na-Phenyl

10

15

Alle Arbeiten werden unter Schutzgas und in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

- 25 mg (0.11 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 6 ml (0.84 mmol) wäßrige  
 20 BINAS-6 Lösung und 12.0 mL Methanol werden bei Raumtemperatur 5 min gerührt. Dazu werden 400 mg (2.0 mmol) 4-Bromacetophenon (1), 285 mg (2.65 mmol) N-Methylanilin (2) und 0.4 ml 7M NaOH-Lösung (2.8 mmol) gegeben. Die Lösung wird anschließend auf 75°C erwärmt und 72 h bei dieser Temperatur gerührt.  
 25

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung mehrfach mit Diethylether ausgeschüttelt. Aus der wässrigen Phase kann der Katalysator zurückgewonnen werden. Die organische  
 5 Phase wird an Kieselgel 60 mit Hexan, Hexan/Essigsäureethylester im Verhältnis 10:1 und Hexan/Essigsäureethylester 4:1 aufgetrennt. Es werden 270 mg (1.2 mmol) 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon (3) erhalten (Ausbeute 60% bezogen auf 4-Bromacetophenon). Des weiteren läßt sich  
 10 nicht umgesetztes N-Methylanilin (2) (108 mg; 1,0 mmol) zurückerhalten.

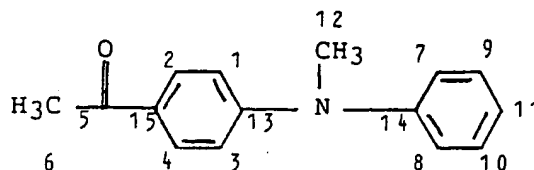
Die Durchführung der gleichen Reaktion ergibt nach 24 h bei 75°C das Produkt (3) in einer Ausbeute von 48%.

15

Spektroskopische Daten zu 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon (3):

20

25



30

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz) in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	Multiplizität	Intensität	Zuordnung
7.78-7.75	m	2	Aromatische H 2,4
7.37-7.32	m	2	Aromatische H 9,10
7.19-7.14	m	2	Aromatische H 7,8,11
6.89-6.69	m	2	Aromatische H 1,3
3.31	s	3	CH <sub>3</sub> 12
2.44	s	3	CH <sub>3</sub> 6

35

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz) in CDCl<sub>3</sub>

δ (ppm)	Zuordnung
196.27	C 5
152.70	C 13
147.30	C 14
130.16	C 2
129.84	C 9
127.25	C 15
126.05	C 1
125.60	C 11
113.64	C 7
40.18	C 12
26.02	C 6

5

Massenspektrum (EI)

m/z	Relative Intensität	Fragment
225	63.64	M <sup>+</sup> ·
210	83.51	M <sup>+</sup> · - CH <sub>3</sub> (15)
167	12.71	210 - CH <sub>3</sub> CO (43)
77	100	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>+</sup>

10

Beispiel 2:

Herstellung von 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon

15 Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas und in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

NaTPPTS steht für Trinatrium-3,3',3"-phosphantriyl-tris(benzolsulfonat).

20 25 mg (0.11 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 765.0 mg (1.35 mmol) NaTPPTS in 5 mL Wasser und 10 mL Methanol werden fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung werden 398.0 mg (2.00 mmol) 4-Bromacetophenon, 258 mg (2.40 mmol) N-Methylanilin und 269 mg (2.80 mmol) Natrium-tert. Butylat  
 25 gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 3.5 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung werden 5.0

ml Diethylether und 1.0 ml Wasser zugegeben und die Etherphase abgetrennt. Die verbleibenden Katalysatorlösung wird erneut mit 5.0 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser gewaschen und  
5 über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt mit einem Chromatotron. Erhalten werden 183.7 mg (0.82 mmol) 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon (41% d.Th.).

#### 10 Beispiele 3-13:

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas und in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

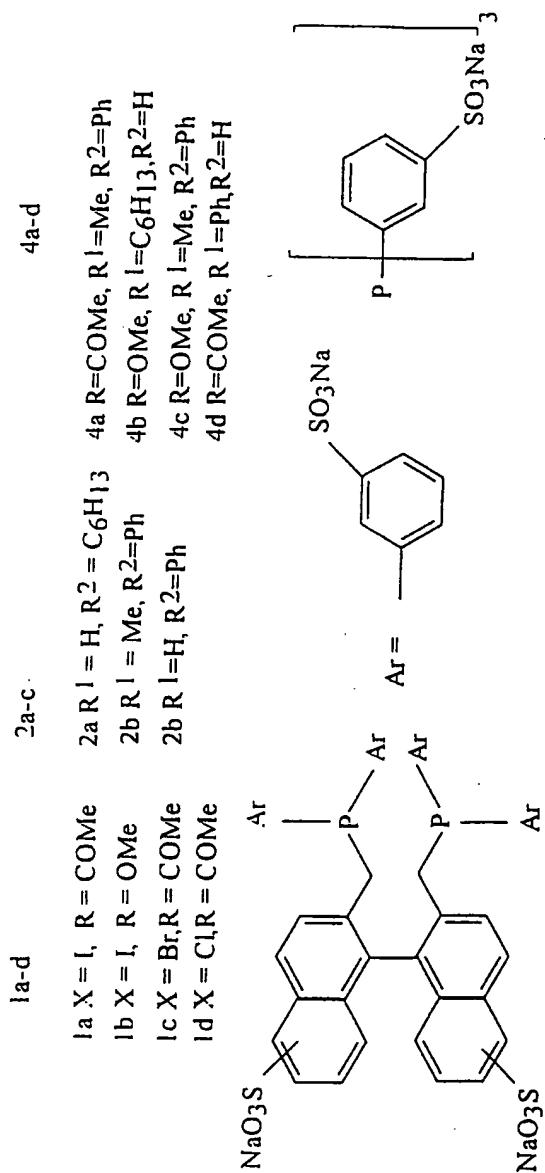
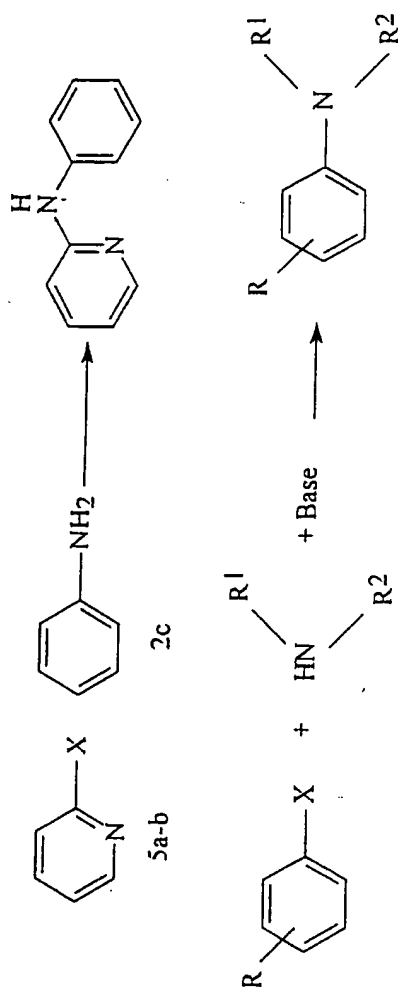
Die Bedeutungen der eingesetzten Halogenarene 1a-d sowie  
15 der  $\alpha$ -Halogenpyridine 5a und b und der eingesetzten Amine 2a-c sind in der nachfolgenden Abbildung 1 aufgeführt. Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, welches Halogenaren, bzw.  $\alpha$ -Halogenpyridin und Amin sowie welches Lösungsmittel und welche Base im jeweiligen Beispiel verwendet wurden. Auch  
20 die verwendeten Mengenangaben von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und von BINAS-6 sind in Tabelle 1 angegeben. Für alle Beispiele gilt daher die nachfolgende allgemeine Versuchsvorschrift.

x mol% Pd, bezogen auf das Halogenaren, bzw.  $\alpha$ -Halogenpyridin, in Form von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ , y mol Äquivalente BINAS 6  
25 in 0,5 ml wäßriger Lösung und 5 ml Methanol (außer für Beispiele Nr. 9 und 11) werden fünf Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Lösung werden 2.00 mmol Halogenaren bzw.  $\alpha$ -Halogenpyridin, 2.40 mmol Amin und  
30 2.80 mmol Base gegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für t Stunden zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlung der Lösung werden 5.0 ml Diethylether und 1.0 ml Wasser zugegeben und die Etherphase abgetrennt. Die verbleibenden Katalysatorlösung wird erneut mit 5.0 ml Ether  
35 extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit Wasser

gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgt cyclochromatographisch mit einem Chromatotron. 1-(4-Methylanilinophenyl)-1-ethanon wird in einer Ausbeute von A % erhalten.

Tabelle 1

Beispiel	Halogenaren, $\alpha$ -Halogenpyridin	Amin	Pd(OAc) <sub>2</sub> [x mol-% Pd, bez. auf Halogenaren, $\alpha$ -Halogenpyridin]	BINAS-6 [y mol-Äquivalent, bezogen auf Pd]	Base	Lösungsmittel	t [h]	Ausbeute A [%]
3	1a	2b	2	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	15	40
4	1b	2a	5	7	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	42
5	1b	2b	10	3.5	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	56
6	1c	2b	5	7	NaOtBu	MeOH, H <sub>2</sub> O	48	51
7	1c	2b	1	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	64	52
8	1c	2c	1	5	LiOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	4	96
9	1c	2b	5	7	NaOH	H <sub>2</sub> O	25	36
10	1e	2b	5	7	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	80	51
11	1e	2b	5	7	NaOH	H <sub>2</sub> O	80	21
12	5a	2c	1	5	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	2	28
13	5b	2c	2	5	NaOH	MeOH, H <sub>2</sub> O	16	36



BINAS 6

NaTPPTS



**Beispiel 14a:****Herstellung von Phenyl(2-pyridyl)amin**

5

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas und in entgasten Lösungsmitteln durchgeführt.

2 mg Palladiumacetat ( $8.9 \mu\text{mol}$ ) löst man in 0.5 ml einer  
10 wäßrigen BINAS-6-Lösung ( $69.5 \mu\text{mol}$ ) und einem Lösungsmittelgemisch aus 6 ml Wasser und 1.5 ml Methanol. Nach ca. 5 min Rühren gibt man 158 mg  $\alpha$ -Brompyridin ( $1.0 \text{ mmol}$ ), 0.12 ml Anilin ( $1.3 \text{ mmol}$ ) und 0.2 ml einer 7 molaren NaOH-Lösung zu dem Reaktionsgemisch. Man läßt für 6 h bei  
15  $80^\circ\text{C}$  am Rückfluß kochen. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur fällt ein gelber Feststoff aus. Dieser wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach der Aufnahme des Feststoffes in  
20 Essigsäureethylester, Trocknen über Magnesiumsulfat und Abzug des Lösungsmittels erhält man 77 mg Phenyl(2-pyridyl)amin ( $0.45 \text{ mmol} = 45 \%$ ).

**Beispiel 14b:**25 **Herstellung von Phenyl(2-pyridyl)amin**

Es wurde wie bei Beispiel 14a gearbeitet mit der einzigen Ausnahme, daß anstelle von  $\alpha$ -Brompyridin  $\alpha$ -Chlorpyridin verwendet wurde. Man erhielt Phenyl(2-pyridyl)amin in  
30 21%iger Ausbeute.

**Beispiele 15-21:**

Alle Arbeiten wurden unter Schutzgas und mit entgasten  
35 Lösungsmitteln durchgeführt. Die Durchführung der Bei-

spiele erfolgte nach den im folgenden beschriebenen allgemeinen Arbeitsvorschriften 2 oder 3. Die Aufarbeitung des erhaltenen Reaktionsansatzes wurde nach den allgemeinen Vorschriften C oder D durchgeführt.

5

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 2 (AAV2)

In einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten Stickstoffkolben wurden 2.5 mg (11.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit 0.50 ml (70.0  $\mu\text{mol}$ ) wäßriger BINAS-6-Lösung, 3.00 ml Wasser  
10 und 2.00 ml 2-Butanol versetzt und 5-10 min bis zur vollständigen Auflösung des  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  gerührt. Zu der gelben zweiphasigen Reaktionslösung wurden 1.0 mmol halogeniertes Anthrachinon und die im folgenden angegebene Menge Amin gegeben. Nach Zugabe von 0.26 ml (1.3 mmol) einer 5  
15 molaren wäßrigen Natriumhydroxidlösung wurde die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit unter Rühren zum Rückfluß gekocht.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV3)

20 In einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten Stickstoffkolben wurden 2.5 mg (11.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit 0.50 ml (70.0  $\mu\text{mol}$ ) wäßriger BINAS-6-Lösung, 3.00 ml Wasser und 4.00 ml 2-Butanol versetzt und 5-10 min bis zur vollständigen Auflösung des  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  gerührt. Zu der gelben  
25 zweiphasigen Reaktionslösung wurden 1.0 mmol halogeniertes Anthrachinon und die im folgenden angegebene Menge Amin gegeben. Nach Zugabe von 0.26 ml (1.3 mmol) einer 5 molaren wäßrigen Natriumhydroxidlösung wurde die Reaktionsmischung für die angegebene Zeit unter Rühren zum  
30 Rückfluß gekocht.

#### Aufarbeitungsweise C

Nach Erkalten der Reaktionsmischung wurde der Festkörper abgetrennt und mit 10 ml Wasser gewaschen. Das Rohprodukt  
35 wurde nach Trocknen im Ölpumpenvakuum durch Säulenchroma-

tographie an Silicagel 60 gereinigt. Als Eluent diente Petrolether 40-60/Essigsäureethylester 5:1. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5

#### Aufarbeitungsweise D

Nach Erkalten der Reaktionsmischung wurde der Festkörper abgetrennt und mit 10 ml Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde nach Trocknen im Ölpumpenvakuum durch Säulenchromatographie an Silicagel 60 gereinigt. Als Eluent diente Toluol. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aus der nachfolgenden Abbildung 2 ist die Bedeutung der eingesetzten halogenierten Anthrachinone sowie der eingesetzten Amine ersichtlich.

Aus Tabelle 2 ist zu entnehmen, welches halogenierte Anthrachinon und welches Amin in welcher Menge verwendet wurde. Auch die Reaktionszeit und Reaktionstemperatur sind in Tabelle 2 angegeben. Ferner ist dargestellt, ob die Durchführung der jeweiligen Beispiele nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 oder 3 und die Aufarbeitung des Reaktionsansatzes nach der Aufarbeitungsvariante C oder D erfolgte.

#### Beispiel 21

##### Darstellung von 1,5-Di(m-toluidino)anthrachinon 7h

In einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten Stickstoffkolben wurden 2.5 mg (11.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  mit 0.50 ml (70.0  $\mu\text{mol}$ ) wäßriger BINAS-6-Lösung, 3.00 ml Wasser und 4.00 ml 2-Butanol versetzt und 5-10 min bis zur vollständigen Auflösung des  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  gerührt. Zu der gelben Lösung wurden 87 mg des bei der Darstellung von 1-(m-

Toluidino)-5-chloranthrachinon 7g entstandenen Rohproduk-  
tes und 0.06 ml (0.55 mmol) meta-Toluidin gegeben. Nach  
Zugabe von 0.13 ml (0.65 mmol) 5-molarer wäßriger Natri-  
umhydroxidlösung wurde die Reaktionsmischung für 12 h un-  
5 ter Rühren zum Rückfluß erhitzt.

Die erkaltete Reaktionsmischung wurde 5-mal mit je 2 ml  
Toluol extrahiert und die organische Phase nach Einengung  
bis zur Trockene am Rotationsverdampfer im Ölpumpenvakuum  
10 vollständig getrocknet. Nach Säulenchromatographie an  
Silicagel 60 unter Verwendung von Toluol als Eluent und  
Einengung zur Trockene wurde tiefrotes 7 h erhalten.

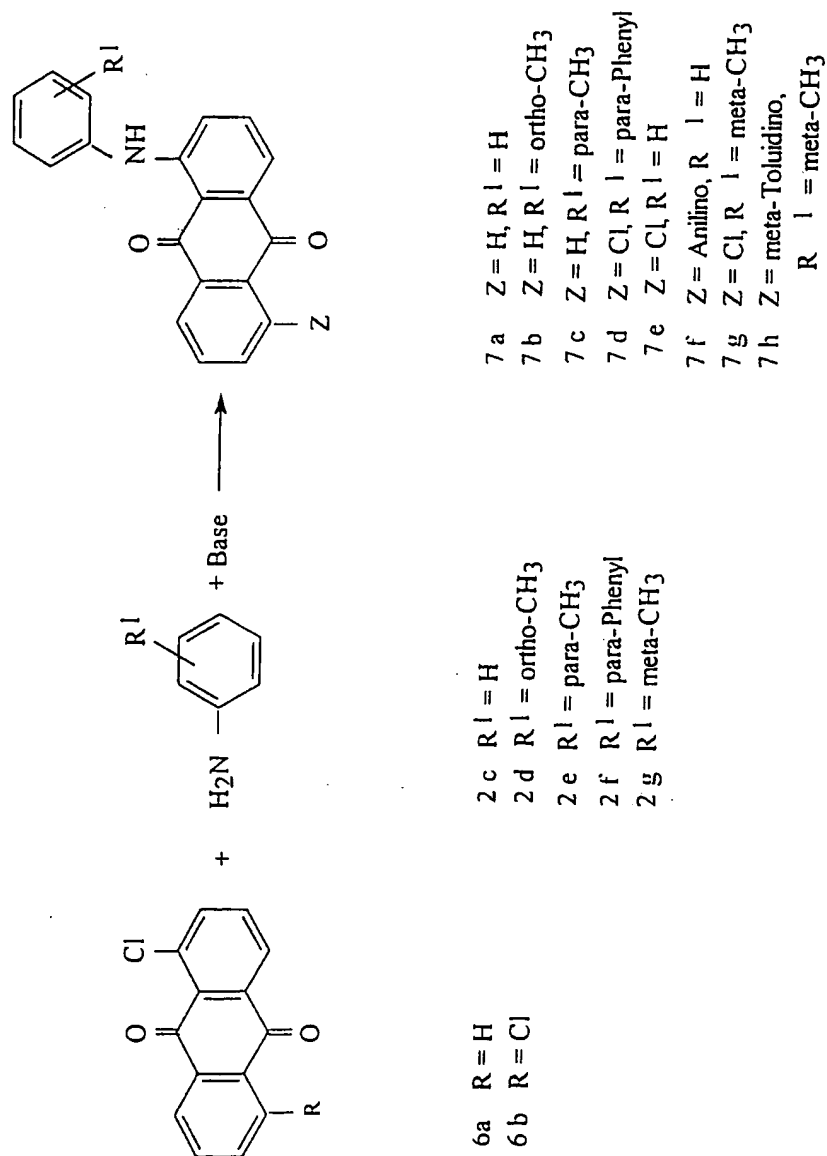


Tabelle 2

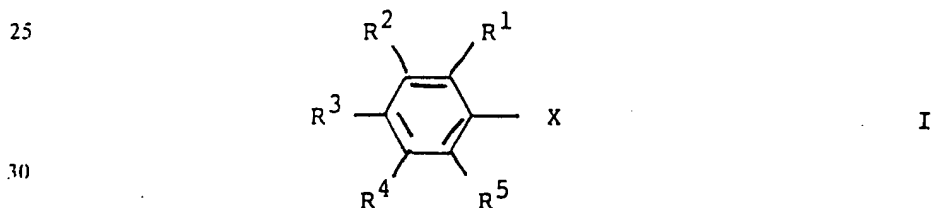
Beispiel	Halogeniertes Anthrachinon	Amin	Amin- menge	Reakti- onstem- peratur	Reakti- onszeit (h)	Produkt	Ausbeute (%)	Arbeits- vorschrift	Aufarbei- weise
15	6a	2c	1,3 (mmol)	100-110	6	7a	81	2	C
16	6a	2d	1,1	100-110	8	7b	71	2	C
17	6a	2e	1,0	100-110	9	7c	68	2	C
18	6b	2f	1,0	100-110	10	7d	20	3	D
19* 1	6b	2c	1,3	100-110	9	7e, (7f)	70	3	D
20* 2	6b	2g	1,1	100-110	9	7g	nicht bestimmt	3	D

\*1 Bei der Herstellung von 7e fällt 7f als Nebenprodukt in 7 % Ausbeute an

\*2 Substanz nicht analysenrein, Ausbeute nicht bestimmt

## Patentansprüche

- 5 1) Verfahren zur Aminierung von einkernigen, aromatischen Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen durch Umsetzung von einkernigen, aromatischen  
 10 Verbindungen und mehrkernigen, mindestens einen aromatischen Ring enthaltenden Verbindungen mit primären oder sekundären Aminverbindungen in Gegenwart einer Base und eines Palladium-Komplekkatalysators, dadurch gekennzeichnet, daß in Gegenwart  
 15 von Wasser gearbeitet wird und der Palladium-Komplekkatalysator organische, wasserlösliche Phosphin-Liganden im molaren Überschuß, bezogen auf Palladium, enthält.
- 20 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als einkernige, aromatische Verbindungen Arylverbindungen der Formel I eingesetzt werden

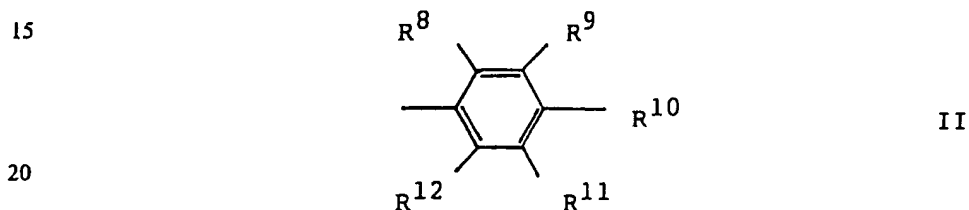


35 wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3)$  bedeutet, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl mit nicht terminaler C=C Doppelbindung, C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkynyl mit nicht terminaler C≡C Dreifachbindung,  
 40 einen -OR<sup>6</sup> Rest, worin R<sup>6</sup> Wasserstoff, einen

gegebenenfalls substituierten Phenylrest, einen C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl-, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenyl- oder C<sub>6</sub>-Arylrest darstellt,

5  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-COH}$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-OCR}^7$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-COR}^7$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CR}^7$ ,  $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-CN(R}^7\text{)}_2$  oder  $\text{-CN}$  bedeutet, wobei R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub>-Alkenyl, oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

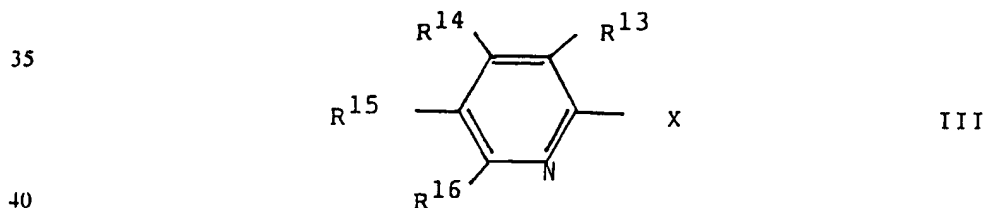
10 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenylring in den Resten R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> substituiert ist und durch die Formel II beschrieben wird,



25 wobei R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup>, R<sup>11</sup> und R<sup>12</sup> gleich oder verschieden sind und C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>2</sub> - C<sub>4</sub>-Alkenyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als einkernige, aromatische Verbindungen Pyridinverbindungen der allgemeinen Formel III eingesetzt werden

30

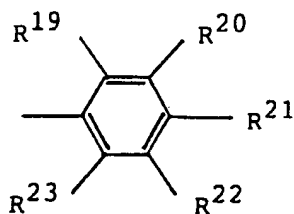




wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2\text{-CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-p-CH}_3)$  bedeutet,  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$  und  $\text{R}^{16}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$  mit nicht terminaler  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung,  $\text{C}_3\text{-C}_6\text{-Alkynyl}$  mit nicht terminaler  $\text{C}\equiv\text{C}$  Dreifachbindung, einen  $-\text{OR}^{17}$  Rest, worin  $\text{R}^{17}$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, einen  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ -,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$ - oder  $\text{C}_6\text{-Aryl}$ rest darstellt,

$-\text{COH}$ ,  $-\text{OCR}^{18}$ ,  $-\text{COR}^{18}$ ,  $-\text{CR}^{18}$ ,  $-\text{CN}(\text{R}^{18})_2$  oder  $-\text{CN}$  bedeutet, wobei  $\text{R}^{18}$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_6\text{-Alkenyl}$  oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

- 5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenylring in den Resten  $\text{R}^{13}$ ,  $\text{R}^{14}$ ,  $\text{R}^{15}$ ,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$  und  $\text{R}^{18}$  substituiert ist und durch die Formel IV beschrieben wird

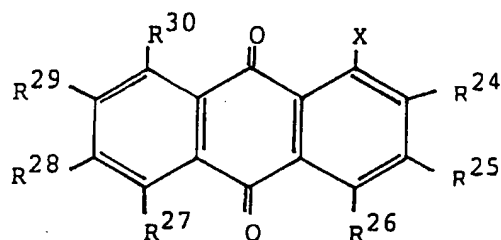


IV

wobei  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{20}$ ,  $\text{R}^{21}$ ,  $\text{R}^{22}$  und  $\text{R}^{23}$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4\text{-Alkenyl}$ , Phenyl oder Benzyl darstellen.

- 6) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrkernige, mindestens einen aromatischen

Ring enthaltende Verbindungen Anthrachinonverbindungen der allgemeinen Formel V eingesetzt werden



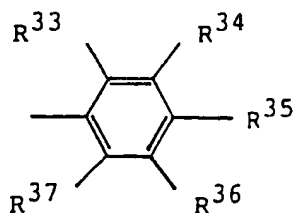
V

wobei X Halogen,  $-(\text{SO}_2-\text{CF}_3)$  oder  $-(\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{p}-\text{CH}_3)$  bedeutet,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$ ,  $\text{R}^{27}$ ,  $\text{R}^{28}$ ,  $\text{R}^{29}$  und  $\text{R}^{30}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, Fluor, Chlor, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $\text{C}=\text{C}$  Doppelbindung,  $\text{C}_3$ - $\text{C}_6$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $\text{C}\equiv\text{C}$  Dreifachbindung, einen  $-\text{OR}^{31}$  Rest, worin  $\text{R}^{31}$  Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, einen  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl-,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl- oder  $\text{C}_6$ -Arylrest darstellt,

$\text{O}=\text{C}-\text{OH}$ ,  $\text{O}=\text{C}-\text{OR}^{32}$ ,  $\text{O}=\text{C}-\text{OR}^{32}$ ,  $\text{O}=\text{C}-\text{R}^{32}$ ,  $\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{R}^{32})_2$  oder  $-\text{CN}$  bedeutet, wobei  $\text{R}^{32}$  gleich oder verschieden sind und  $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ -Alkyl,  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$ -Alkenyl oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeuten.

- 7) Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Phenylring in den Resten  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$ ,  $\text{R}^{27}$ ,  $\text{R}^{28}$ ,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$  und  $\text{R}^{32}$  substituiert ist und durch die Formel VI beschrieben wird,

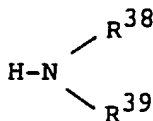
5



VI

10 wobei  $R^{33}$ ,  $R^{34}$ ,  $R^{35}$ ,  $R^{36}$  und  $R^{37}$  gleich oder verschieden sind und  $C_1 - C_4$ -Alkyl,  $C_2 - C_4$ -Alkenyl, Phenyl oder Benzyl darstellen.

15 8) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Amin-Verbindungen der Formel VII eingesetzt werden,



VII

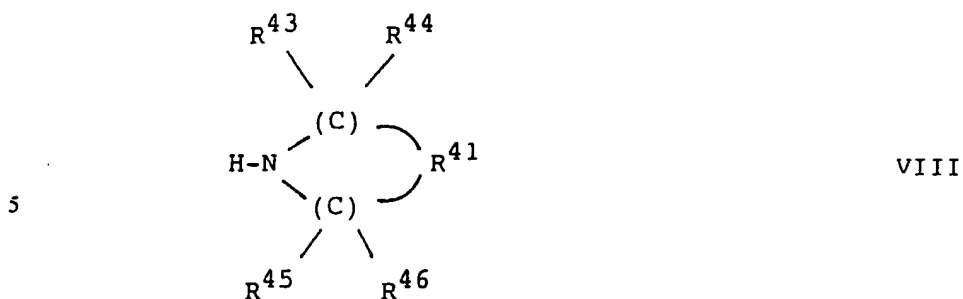
20

25 wobei  $R^{38}$  und  $R^{39}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylring,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkinyl mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung,  $B(OR^{40})_2$ ,  $Sn(R^{40})_3$  oder  $Si(R^{40})_3$  darstellen, wobei  $R^{40}$  gleich oder verschieden ist und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

30

9) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Amine Verbindungen der Formel VIII eingesetzt werden,

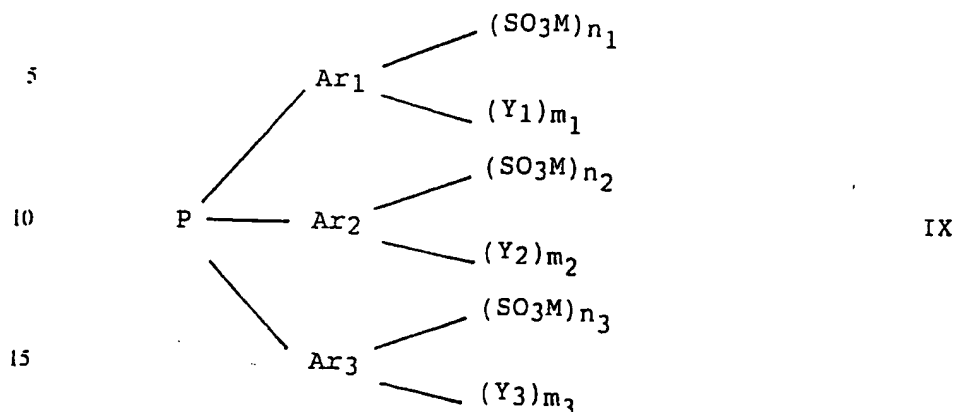
35



10 wobei  $R^{41}$   $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung, Sauerstoff oder  $NR^{42}$  bedeutet, wobei  $R^{42}$  für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $C=C$  Doppelbindung  
 15 oder  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung steht, wobei  $R^{43}$ ,  $R^{44}$ ,  $R^{45}$  und  $R^{46}$  gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten Phenylring,  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkenyl mit nicht terminaler  $C=C$   
 20 Doppelbindung,  $C_3$ - $C_{10}$ -Alkynyl mit nicht terminaler  $C\equiv C$  Dreifachbindung,  $B(OR^{47})_2$ ,  $Sn(R^{47})_3$  oder  $Si(R^{47})_3$  darstellen, wobei  $R^{47}$  gleich oder verschieden ist und  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl, Phenyl oder Benzyl bedeutet.

25

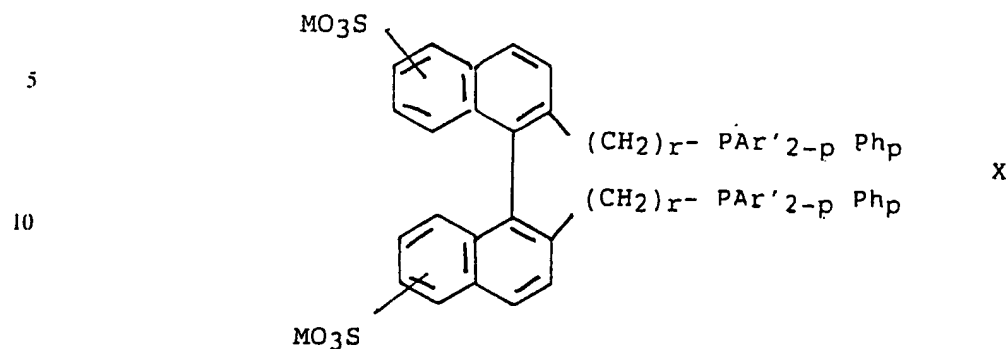
- 10) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Palladium-Verbindungen Pd-acetat,  $Pd(dba)_2$ ,  $PdCl_2$ ,  $PdBr_2$ ,  $PdI_2$  oder  $Pd(acac)_2$  eingesetzt werden.
- 30 11) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als organische, wasserlösliche Phosphin-Liganden des Palladium-Komplekkatalysators sulfonierte Triarylphosphine der Formel IX eingesetzt werden,



20 in der Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub> und Ar<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und für eine Phenyl- oder Naphthylgruppe stehen, Y<sub>1</sub>, Y<sub>2</sub> und Y<sub>3</sub> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylrest, einen C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkoxyrest, Halogen, -CN, -NO<sub>2</sub>, -OH, -

25 Ozucker, wobei der Zucker ein Mono- oder Disaccharid ist, oder -NR<sup>48</sup>R<sup>49</sup> Rest, in dem R<sup>48</sup> und R<sup>49</sup> gleich oder verschieden sind und einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>-Alkylrest bedeuten, stehen, M für Wasserstoff, Ammonium-, ein quaternäres Ammoniumion, ein einwertiges Metall oder das Äquivalent eines mehrwertigen Metalls steht, m<sub>1</sub>, m<sub>2</sub> und m<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 5 und n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> und n<sub>3</sub> gleiche oder verschiedene ganze Zahlen von 0 bis 3 sind, wobei mindestens eine Zahl

30 n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub> oder n<sub>3</sub> gleich oder größer 1 ist, oder als organische, wasserlösliche Phosphin-Liganden des Palladium-Komplekkatalysators sulfonierte Diphosphine der allgemeinen Formel X eingesetzt werden,



20 worin Ar' für meta-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>M, M für Wasserstoff, Ammonium, ein quaternäres Ammoniumion, ein einwertiges Metall oder das Äquivalent eines mehrwertigen Metalls und Ph für einen Phenylrest steht, p gleich oder verschieden ist und 0, 1 oder 2 bedeuten und r gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist.

25 12) Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Formeln IX und X M für ein Alkali-, insbesondere Natrium, Erdalkali-, Blei-, Zink-, Kupfer- oder quaternäres Ammoniumion der Formel  $N(R^{50}R^{51}R^{52}R^{53})^+$  steht, wobei R<sup>50</sup>, R<sup>51</sup>, R<sup>52</sup>, R<sup>53</sup> gleich oder verschieden sind und für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> Alkylrest stehen.

30

35 13) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis von organischem, wasserlöslichem Phosphin zu Palladium (2-200) : 1, insbesondere (3-200) : 1 beträgt, 0.001 - 25 mol-%, bevorzugt 0.01 - 20 mol-% und insbesondere 0.1-5 mol-% Palladium, bezogen auf die einkernige, aromatische Verbindung oder die mehrkernige, mindestens einen aromatischen Ring enthaltende Verbindung, verwendet werden und bei einer Reaktionstemperatur von 20-40 160°C, bevorzugt 50 - 120°C und einer Reaktionszeit

von 10 min bis 170 h, bevorzugt 12 - 96h gearbeitet wird.

- 14) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
5 daß zusätzlich als organisches Lösungsmittel Methanol, Ethanol, n- und i-Propanol, n-, i- und t.-Butanol, Tetrahydrofuran, Di-n-butylether, 2-Butanol, 2-Butanon, Dimethylformamid, Diethylether,  
10 Essigsäureethylester, Dioxan, Toluol, Xylol, Ethylenglykol, Pentan, Hexan, Heptan, Oktan oder Mischungen von zwei oder mehreren dieser Lösungsmittel zugegen sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 98/03943

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C07C221/00 C07C213/02 C07C225/22 C07C225/34 C07D213/74		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07C C07D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JOHN P. WOLFE ET AL.: "An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., vol. 118, no. 30, 31 July 1996, pages 7215-7216, XP002082634 DC US cited in the application see the whole document <div style="text-align: center; margin-top: 10px;">--- -/--</div>	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span>		
* Special categories of cited documents :		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center;">29 October 1998</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center;">13/11/1998</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center;">Zervas, B</div>



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern      val Application No  
PCT/EP 98/03943

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	<p>GENET J P ET AL: "PALLADIUM-CATALYZED CROSS-COUPLED REACTIONS IN A HOMOGENEOUS AQUEOUS MEDIUM" SYNLETT, no. 9, 1 September 1992, pages 715-717, XP000561946 see the whole document -----</p>	1-14
A	<p>CHRISTIAN AMATORE ET AL: "New Synthetic Applications of Water-Soluble Acetate Pd/TPPTS Catalyst Generated in Situ. Evidence for a True Pd(0) Species Intermediate " JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 60, no. 21, 20 October 1995, pages 6829-6839, XP002082635 EASTON US see page 6831, column 2, line 3 - page 6833, column 1, line 34 see page 6837, column 1, line 39 - line 50 -----</p>	1-14

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internr. altes Aktenzeichen

PCT/EP 98/03943

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07C221/00 C07C213/02 C07C225/22 C07C225/34 C07D213/74

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07C C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JOHN P. WOLFE ET AL.: "An Improved Catalyst System for Aromatic Carbon-Nitrogen Bond Formation: The Possible Involvement of Bis(Phosphine) Palladium Complexes as Key Intermediates" JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY., Bd. 118, Nr. 30, 31. Juli 1996, Seiten 7215-7216, XP002082634 DC US in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----- -/-	1-14

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☐ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. Oktober 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/11/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zervas, B

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03943

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	<p>GENET J P ET AL: "PALLADIUM-CATALYZED CROSS-COUPPLING REACTIONS IN A HOMOGENEOUS AQUEOUS MEDIUM"</p> <p>SYNLETT, Nr. 9, 1. September 1992, Seiten 715-717, XP000561946 siehe das ganze Dokument</p> <p>---</p>	1-14
A	<p>CHRISTIAN AMATORE ET AL: "New Synthetic Applications of Water-Soluble Acetate Pd/TPPTS Catalyst Generated in Situ. Evidence for a True Pd(0) Species Intermediate "</p> <p>JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 60, Nr. 21, 20. Oktober 1995, Seiten 6829-6839, XP002082635 EASTON US</p> <p>siehe Seite 6831, Spalte 2, Zeile 3 - Seite 6833, Spalte 1, Zeile 34 siehe Seite 6837, Spalte 1, Zeile 39 - Zeile 50</p> <p>-----</p>	1-14